

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008510 A1(51) 国際特許分類: H01L 21/205, 21/316, 21/318,
C23C 16/27, 16/48, G11B 5/39, 5/84104-0051 東京都中央区佃 2 丁目 1 7 番 1 5 号 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008722

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 高桑 雄二 (TAKAKUWA, Yuji) [JP/JP]; 〒980-
8577 宮城県 仙台市 太白区 長町南四丁目 2 6 番 2 1 号
Miyagi (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 9 日 (09.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 山口 巖, 外 (YAMAGUCHI, Iwao et al.); 〒
141-0022 東京都品川区 東五反田 2 丁目 3 番 2 号 山
口国際特許事務所内 Tokyo (JP).

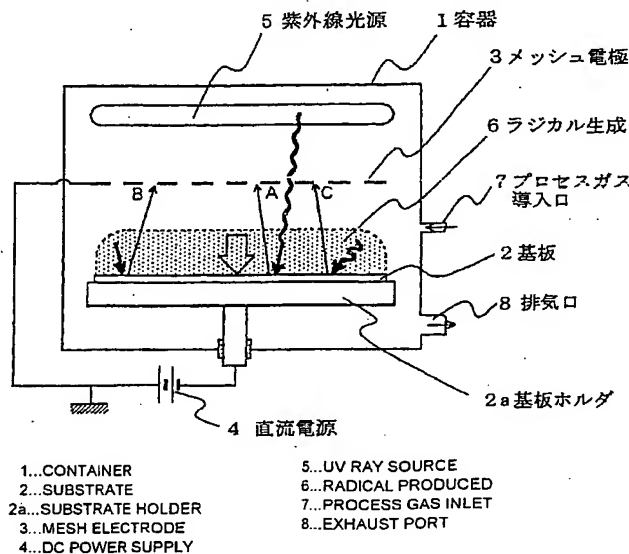
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-201148 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 月島機械
株式会社 (TSUKISHIMA KIKAI CO., LTD) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: SURFACE TREATING METHOD FOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板の表面処理方法



(57) Abstract: A surface treating method for a conductive substrate by using an optical pumping process, wherein a conductive substrate is placed in a treating container (1) kept at 0.001-1 atmospheric pressure, while a negative bias pressure is being applied to a substrate (2), a ultraviolet ray having an optical energy of 3-10 eV larger than the work function of the substrate surface is applied from a ultraviolet ray source (5) housed in a container having a light output window, and a process gas is supplied into the treating container (1) to thereby produce ions and radicals (6) caused by the collision of process gas components with emitted electrons from the substrate surface and allow them to reach the surface of the substrate (2), whereby it is possible to surface-treat a substrate simply, highly efficiently, inexpensively and easily even in the case of a large-area substrate.

(57) 要約: 光励起プロセスを利用して導電性基板を表面処理する方法において、導電性の基板を 0.001 気圧～1 気圧に保った処理容器 1 内に置き、基板 2 に負のバイアス電圧を印加しつつ、光出力窓を有する容器内に収容された紫外線光源 5 から基板表面の仕事関数よりも大きな光エネルギー

[続葉有]



NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

一の 3 ~ 10 eV を持つ紫外線を照射すると共に、処理容器 1 内にプロセスガスを供給することにより、基板 2 の表面極近傍にプロセスガスの成分と基板表面からの放出電子との衝突に伴うイオンやラジカル 6 を生成させ、これらを基板 2 の表面に到達させる。これにより、簡便、高効率かつ安価に、特に大面積の基板であっても容易に、基板の表面処理を行うことができる。

明細書

基板の表面処理方法

5 技術分野

本発明は、光励起プロセスを利用して導電性基板の表面を処理する方法に関する。本発明において表面処理とは、基板上に薄膜を堆積したり、基板表面を酸化、窒化または炭化したり、基板の表面を平坦化したり、あるいはエッチングすること等を含む。

10

背景技術

光励起プロセスを利用した表面処理方法として、気相中でプロセスガスを直接分解してラジカルを生成するもの或いは基板表面に化学結合した分子／原子を直接励起して離脱させるものは既に公知である。しかしながらこの実現のためには高い光エネルギーが必要であり、20 eV以上の真空紫外線や100 eV以上の軟X線を使用せざるを得なかった。例えば前者のためにはハイパワーのエキシマレーザを、そして後者のためにはシンクロトロン放射光等が使用可能であるが、いずれも極めて高価な光源であると共に、点状の光源であることから大面積への照射
15 20 に困難をきたし、現時点では実用化されていない。

また、プロセスガスが、前記真空紫外線や軟X線の光源に触れると、光源がダメージを受けるので、光源は光学窓によって保護されることが望ましいが、10 eV以上のエネルギーをもつ光を通過できる光学窓材料はないために、プロセスガスの圧力を0.0001気圧以下に低く抑
25 えるか、もしくは差動排気機構のような複雑な装置を用いて圧力差を設けて光源を保護する必要があった。前者の場合には、反応効率が著しく

2

低減し、後者の場合には、反応領域が数mm以内に狭められるため、実用上問題があった。さらに、これら光源に代えて、低圧水銀ランプからの4.9 eVと6.7 eVの紫外線を用いる光励起プロセスもいくつか考案されているが、その反応効率が著しく低いことから実用に供されていないのが現状である。

本発明は、光励起プロセスを利用して導電性の基板を処理する方法において、安価にかつ特に大面積の基板であっても容易に表面処理を行えるようにすることを課題とする。

10 発明の開示

この課題は本発明によれば、導電性の基板を0.001気圧～1気圧に保った処理容器内に置き、基板に負のバイアス電圧を印加しつつ、光出力窓を有する容器内に収容された光源から3～10 eVの光エネルギーを持つ紫外線を照射すると共に、処理容器内にプロセスガスを供給することにより基板の表面を処理することにより解決される。

本発明において、導電性の基板とは、金属に限らず、室温では導電性ではないが高温において導電性を示す、例えば、窒化アルミニウムのようなワイドバンドギャップ半導体、さらにはセラミックス材料も含む。

本発明においては、3～10 eV、特に好ましくは4～9 eVの比較的小さなエネルギーを持つ紫外線を使用する。このエネルギーレベルの紫外線は、例えば低圧水銀ランプ等の汎用的で安価な光源により発生可能である。この種の光源は185 nmまたは254 nmの波長の紫外線を発光するが、185 nmの波長の紫外線はオゾンを発生させる可能性が強いため、通常の使用ではこの185 nmの紫外線の出力を極力抑え、254 nmの紫外線を利用するのが普通である。しかしながら、本発明の実施のためには、通常では使われない185 nmの波長の紫外線が有

3

用であり、既に半導体のレジスト除去用の紫外線源として用いられているものが適用できる。しかもこの光源は点状ではなくて線状もしくは面状の任意の形状が可能であり、何本かを並置すれば大面積を容易に照射することができる。この他に、本発明の条件に適合した紫外線を生ずる
5 光源として、例えば重水素ランプやキセノン (Xe) ランプが利用可能である。

次に、本発明において $3 \sim 10 \text{ eV}$ の紫外線を照射することの意義について述べる。 3 eV 未満の低エネルギーの紫外線を用いた場合、基板表面からの電子の放出が不可能であり、光励起プロセスを起こさない。
10 しかし、光エネルギーが基板表面の仕事関数よりも大きければ外部光電効果による電子放出が可能であり、その放出電子を基板に印加した負のバイアス電圧により加速することで、高エネルギーの電子とプロセスガス分子との間の高い反応効率で生じたラジカルやイオンに基づく表面処理が可能となる。一般に物質の仕事関数は $3 \sim 5 \text{ eV}$ であり、従って、
15 3 eV 以上、特に 4 eV 以上で十分な電子の放出を得ることができる。このように、 3 eV 特に 4 eV 以上の紫外線照射で放出される電子の運動エネルギーは数 eV 以下と非常に小さいが、基板に印加する負のバイアス電圧を調整することにより、高い反応効率でプロセスガスを分解またはイオン化できる運動エネルギーへと加速することが可能となる。

20 一方、上限の 10 eV の意義は下記のとおりである。前述のように、プロセスガスが紫外線源に触れると、紫外線源がダメージを受けるので、光出力窓を有する容器内に收容された光源を用いることが望ましい。光出力窓は、エネルギーバンドギャップ (最大で 10 eV) よりも短い波長を有する光 (即ち、 eV が大きい光) を吸収するので、高エネルギー
25 の紫外線を用いる従来のプロセスにおいては、光吸収がなされないように光出力窓を設けることはできず、プロセスガスが紫外線源に到達しな

いように、例えば、処理部と光源部との圧力バランスを図る等の特別の処置を施す工夫がなされている。本発明においては、後に詳述するように、負のバイアス電圧が印加された基板表面で低エネルギーの紫外線（プロセスガスを分解もしくはイオン化することができないエネルギーをもつ光）を高エネルギーの電子に変換することで、極めて高効率での表面プロセスを可能としているため、光出力窓を設けることによって一部の光が吸収されても表面処理が可能である。光出力窓を設けることにより、プロセスガスの光源への逆流がないので、腐食性ガス等どんな種類のガスであっても問題なく使用でき、また、光源部との前記圧力バランスを考慮することなく圧力を任意に設定できるので、プロセスの適用範囲が拡大できる。さらには、プロセスガスにより紫外線が殆んど吸収されないので、基板表面の紫外線照射強度はガス圧に依存しない。

従って、本発明において利用できる紫外線の上限のエネルギーは、光出力窓の光吸収係数で決定され、高々、弗化リチウムを用いた場合の 10 eV （弗化リチウムの透過限界の波長 120 nm に相応）となる。光出力窓として、弗化リチウムより安価な光学用合成石英ガラスを使用した場合には、約 7.8 eV となる。そこで、本発明において、適用される紫外線のエネルギー範囲は、 $3\sim 10\text{ eV}$ 、好ましくは、 $4\sim 9\text{ eV}$ の範囲である。

このような比較的低エネルギーの紫外光を用いつつ、基板表面での反応を保証するため、本発明では基板を収容する処理容器内の圧力を $0.001\text{ 気圧}\sim 1\text{ 気圧}$ 、好ましくは $0.01\text{ 気圧}\sim 0.5\text{ 気圧}$ に保つ。このように処理容器内の圧力を比較的高く保った場合、紫外線の照射により基板表面から放出される電子（光励起による光電子と固体内での散乱に伴う二次電子）は、数 $\mu\text{ m}$ の微小な距離を走行しただけでプロセスガスの分子と衝突し、電子衝撃解離によりラジカルやイオンを生成する。

放出電子がガス分子と衝突するまでに走行する距離はガス圧の増大に伴い短くなり、例えば0.1気圧において1 μm 以下となり、多数回の衝突をくり返すことになる。このような観点から、処理容器内の圧力は0.001気圧、好適には0.01気圧以上とする。他方で、処理容器内の圧力を大気圧以上とすると、3～10 eVのエネルギーの紫外線によつては基板表面からの放出電子による解離反応が困難となる。よつて処理容器内の圧力の上限は1気圧、好適には0.5気圧とする。上記のように、プロセスガスの圧力が比較的高いことは、処理装置が高真空仕様である必要がなくなる利点をもたらす他に、紫外線ランプで発生する熱が、プロセスガスにより、効率よく冷却・除去できる利点をもたらす。

なお、本発明では、反応容器内のプロセスガスの圧力が0.001～1気圧と高いが、酸素を除いて多くのプロセスに用いるガス分子は、3～10 eVの紫外線を殆んど吸収しないので、ガス圧力に依らず紫外線は吸収による減衰を受けずに、基板表面を照射可能である。そのため、基板表面からの電子放出は、プロセスガス圧力に全く依存せず、大気圧付近でも高効率の電子放出が可能である。

また、前記プロセスガス圧力の好適値は、基板に印加する負のバイアス電圧とともに、表面処理プロセスの制御とも関係する。即ち、表面処理する際、通常、前記ガス圧の増大に伴いプロセス電流は増大し、電流値は、ピークを超えた後、再度低下する。一方、前記負のバイアス電圧を増大した場合、電流は次第に増加し、ある電圧で絶縁破壊し放電が発生して、急激に電流が増大する。本発明においては、放電発生前の制御安定領域を用いるが、そのためには、プロセス対象に応じて、バイアス電圧とガス圧力の好適範囲を予め実験で求め、放電が生じない安定領域であつて、かつできる限り早い処理速度が得られるような好適範囲を選定してプロセス制御する。

ところで本発明においては、前述のように、紫外線照射により基板表面から電子を放出させ、その電子放出を負のバイアス電圧により加速して高い反応効率に基づく表面処理を行なうが、この作用効果について以下に詳述する。一般に表面処理のためのラジカル生成は、従来、マイクロ波や直流放電、電子銃などによるプラズマ発生で行なわれている。これらのラジカル生成のためのエネルギーが処理容器の外部から投入されるために基板表面から遠いところで密度のより高いラジカル生成が行なわれる。そのため基板表面へのラジカル移送が問題となり、生成したラジカルの殆んどは薄膜堆積などの表面プロセスに結びついていない。その結果、投入電力の割には反応効率が低く、経済的に高くなり、不要なところでの薄膜堆積などを引き起こす。これに対して、本方法では基板表面から放出される電子がプロセスの引き金となるので、基板表面領域に限定してラジカル生成やプラズマ発生が起きるだけでなく、ガス圧力には依存するものの基板表面の極近傍で、表面に近いところでより高密度のラジカル生成が進行する。そのためにラジカル生成の投入電力に無駄がなく、生成したラジカルのより大きな割合が表面プロセスに関与することが可能となる。

また、基板表面だけでなく、基板ホルダーや真空槽の内壁などに紫外線照射があり電子放出が生じたとしても、負バイアスが印加されていなければ放出電子は加速されることがないので、それらの運動エネルギーは極めて低く、そのままでは電子衝撃解離反応を引き起こすことはない。このように、基板の表面処理に直接関係しない領域におけるラジカル生成はないので、それらの表面には不要な堆積などは全くない。このことはプロセス装置のメンテナンスを容易にするだけでなく、不要な堆積から剥がれ落ちたパーティクルが薄膜の欠陥や汚染をもたらすことを抑制してくれる効果をもたらす。

前述の効果は、紫外線ランプの管壁にも当てはまる。従来の光CVDなどの、紫外線ランプやレーザを用いた光励起プロセスでは、管壁や光学窓への不要な堆積が深刻な問題となっている。これは気相中でのガス分子の解離のためであり、複雑な窓近辺の工夫や、頻繁な窓の清掃を必要とした。これに対して、本方法では気相での直接解離は殆んどなく、ラジカル生成は基板表面の極近傍に限られるために、管壁や光学窓への堆積は全くなくメンテナンスフリーとなる。

本方法においては、上記のようにして、基板表面のごく近傍で生成したラジカルやイオンを効率よく基板の表面に移送し、基板表面の処理を行うことができる。さらに、ここで生成した正のイオンは、上記のバイアスに伴い基板表面に向かう加速度を受けて基板表面に衝突し、高い効率をもって電子の放出を引起す。さらに、前記正のイオンの緩和過程、即ち、正のイオンが電子と再結合し中性ラジカルとなる際に、二次的に紫外線が発生する。

この結果、紫外線光源の出力が低くとも、前記正イオンによる衝突と二次的紫外線の照射によりさらに電子放出を引き起こし、表面プロセスにとって十分な電子の放出をもたらすことが可能となる。

また、本方法においては、運動エネルギーが精密制御されたイオン照射が含まれるので、イオンのアシストにより、低温でも高い反応効率や薄膜の密着性の向上や緻密化が図れる。これに対して、従来のプラズマプロセスでは高エネルギーのイオンや中性粒子を含むために、表面や薄膜の損傷が問題となっている。特に、ナノスケールの薄膜堆積や原子スケールでの表面処理では、その制御が困難な問題となっている。この点において、本発明の方法は大きな優位性をもつ。

さらに、従来イオンアシストプロセスとして、クラスターイオンビームを用いた方法が知られている。この方法では数千個の原子からなるク

ラスターを数 keV に加速して表面に衝突させる。かなり優れた成果も報告されているが、クラスタービームの生成、そのイオン化における低い効率や構成部品での著しい堆積による汚染、極めて複雑な装置、大面積を均一にできないなどの問題があり、この点においても、本発明の方

5 法は大きな優位性をもつ。

また、本方法においては、プロセスガスの選択により、種々の表面処理が可能である。例えば炭素の供給源としてメタンガスを用いることとし、これと水素との混合ガスをプロセスガスとして使用すると、基板の表面にカーボン膜、特にダイヤモンド状の膜を生成することができる。

10 この膜は、ハードディスクの保護被膜として有用性を持つ。

また、基板と反応する成分を含むプロセスガスを用いると、基板上に前記成分に由来する被膜を生成することができる。例えば上記ガスとして、酸素、窒素または炭素を含むガスを用いれば、基板材料の酸化膜、窒化膜または炭化膜が生ずる。これらの膜は、TMR磁気ヘッドのアル

15 ミナ薄膜形成や、MOSFETのゲート酸化膜の形成や、さらにチタン金属表面の不動態化等に利用可能である。

非反応性の成分を含むガスも、本発明においてプロセスガスとして利用可能である。例えばアルゴンガスを用い、その基板への衝突エネルギーを利用することで、基板表面の平坦化を図ることもできる。一例とし

20 て、TMR磁気ヘッドの銅薄膜電極の表面平坦化に利用できる。

さらに、本方法においては、処理容器内に基板と対向するメッシュ状の電極を設け、接地電位とし、基板には負のバイアス電圧を印加する。この電極を通して、基板表面へのプロセスガスの供給と、基板表面への紫外線の照射とを保証することができる。上記のように、本発明のプロ

25 セス装置は、光出力窓を有する容器内に収容された紫外線光源と、バイアス電源、対向メッシュ電極が主要構成機器であるために、装置の構造

が簡単だけでなく、安価、プロセスメンテナンスが容易、既存の装置の改良で対応可能などの優れた特徴をもつ。また、前記紫外線光源を大型化、もしくは配置を工夫することで大面積の基板や、凹凸をもつ基板に対しても適用が可能となる。

5

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明における基板表面からの電子放出の原理を説明するための概念図である。

(符号の説明)

- 10 1 容器
- 2 基板
- 3 メッシュ電極
- 4 直流電源
- 5 紫外線光源
- 15 6 ラジカル生成
- 7 プロセスガス導入口
- 8 排気口

発明を実施するための最良の形態

- 20 図 1 は、本発明の方法を実施するための装置を概念的に示す。図中 1 は処理容器を示し、図示しない排気装置により排気口 8 を介して所定の圧力まで減圧可能になっている。更に、図示しない配管系統を経て、プロセスガス導入口 7 よりプロセスガスが供給可能となっている。2 は基板であり、容器 1 に対し絶縁した状態で基板ホルダ 2 a 上に載置されて
- 25 容器内に收容されている。基板 2 に対向して、対向メッシュ電極 3 が配置され、該電極 3 は容器 1 と電氣的に絶縁されている。この電極 3 と基

板 2 との間に直流電源 4 が接続され、基板 2 にはメッシュ電極 3 に対し負のバイアス電圧が印加されている。

容器 1 内には、紫外線光源 5、例えば低圧水銀ランプが配置され、メッシュ電極 3 を通して基板 2 の表面に紫外線を照射する。

- 5 この紫外線の照射に伴い、先ず基板 2 の表面から A で示すように電子の放出が起こる。電子は、基板 2 とメッシュ電極 3 との間の電界により加速されて、電極 3 に向かって飛ぼうとする。処理容器 1 内の圧力が高いこと、即ちガス分子の密度が大きいことから、電子はごく短距離の走行の後にガス分子と衝突し、ラジカルやイオン 6 を生成させる。ラジカルやイオンが基板 2 表面のごく近傍で生成することから、これらを効率よく基板 2 の表面に移送し、基板の表面処理を行うことができる。

- さらに、ここで生成した正のイオンは、上記のバイアス電圧に伴い基板表面に向かう加速を受けて基板表面に衝突し、B で示すように高い効率をもって電子の放出を引起す。さらに、前記正のイオンの緩和過程で
15 二次的に紫外線が発生しこれが C で示すように新たな電子放出を惹起する。

- この結果、ある飽和限界に至るまであたかも正のフィードバックがかかったかのように電子放出が増殖されるので、トリガーとなる紫外線光源の出力が低くとも、表面プロセスにとって十分な数の電子放出をもたらすことが可能となるわけである。
20

次に、本発明の方法を適用した実施例について述べる。

(実施例 1) ハードディスク基板上への保護被膜の形成

- ハードディスクの基板上にダイヤモンド状保護被膜を形成した。ハードディスクは、例えば、Al 基板の上に Cr の下地層、CoCrPt 合金の強磁性金属層等が形成され、強磁性金属層の上に、保護被膜が形成
25 される。前記下地層や強磁性金属層を形成した基板を処理容器内に入れ、

基板にマイナス 150 V のバイアス電圧を印加した。プロセスガスとして水素とメタンガスとの混合ガス（混合比は流量比でメタンガス 1 %）を用い、排気しながら容器内の圧力を 0.3 気圧に保った。低圧水銀ランプを用いて基板表面に紫外線を照射したところ、強磁性金属層表面に
5 ダイヤモンド状の被膜が生じた。

被膜の成長速度は、0.3 nm ~ 0.5 nm / 秒であり、約 10 秒間の処理でハードディスクの保護被膜として十分な膜厚（3 nm）が得られた。この膜はダイヤモンド状の結晶構造を含んでおり、保護被膜として使用するに足る硬度を示した。

10 （実施例 2） TMR 磁気ヘッドへの酸化膜の形成

TMR 磁気ヘッドにアルミナ薄膜を形成した。TMR 磁気ヘッドは、例えば、Si 基板の上に、下部電極層（Cu）、磁性層、トンネル効果を有する絶縁層、磁性層、上部電極層（Cu）等が順次形成される。前記絶縁層としては、アルミナ薄膜が用いられる。前記下部電極層（Cu）
15 と磁性層の上に、Al 薄膜を形成した基板を、処理容器内に收容し、基板にマイナス 50 V のバイアス電圧を印加しつつ、プロセスガスとしてアルゴンかヘリウムで希釈された酸素（流量比 5 %）を供給した。容器内の圧力を 0.01 気圧に保ちつつ、低圧水銀ランプを用いて基板表面に紫外線を照射したところ、基板のアルミニウムが酸化されてアルミナ
20 の薄膜（厚さ 1.5 nm）が生じた。この薄膜は十分に緻密であり、かつ平坦性が大であって、TMR 磁気ヘッドの検出感度特性の向上に大きく寄与する。

本発明では、対象基板の表面にバイアス電圧を印加できることが必要であるので、基板の温度が室温のときは一般的には電気伝導の良い金属
25 などに限られるが、ナノスケールの極薄膜では、この実施例のようにアルミナなどの絶縁膜でも適用可能である。アルミナはバンドギャップが

約 9 eV と大きく、現在考えている紫外線では価電子帯から伝導帯への電子の励起が難しく、もし励起できたとしても電子放出により正に帯電する恐れがある。しかし、磁性層のフェルミ準位はアルミナのバンドギャップのほぼ中間に位置するので、電気伝導性を持つ基板の価電子から
5 見れば、4 ～ 5 eV の紫外線照射があればアルミナの伝導帯の底を通して電子放出が可能となり、原理的には問題はない。但し、十分な厚みを持つアルミナ基板の上に金属膜を堆積するときには室温での実施が困難となるが、温度を高くすることにより可能である。

(実施例 3) MOSFET のゲート絶縁膜の形成

- 10 MOSFET (金属酸化膜半導体構造の電界効果型トランジスタ) のゲート絶縁膜を形成するために、単結晶シリコンウエハを基板として用い、処理容器に収容し、基板にマイナス 100 V のバイアス電圧を印加しつつ、プロセスガスとしてアルゴン等で希釈された酸素 (流量比 1 %) を供給した。処理容器内の圧力を 0.05 気圧に保ちつつ、低圧水銀ラ
15 ンプを用いて基板表面に紫外線を照射したところ、2 秒間の処理で 2 nm の酸化シリコン膜が生成した。この酸化シリコン膜は緻密であると同時に不純物の混入がなく、MOSFET の特性向上に大きく寄与する。

(実施例 4) 基板表面の平坦化

- 20 TMR 磁気ヘッドの銅薄膜電極平坦化のために本発明の方法を適用した。

- このため、TMR 磁気ヘッドの銅薄膜電極を基板とし、処理容器に収容して、基板表面の銅原子を揺さぶって表面拡散を促進するために基板にマイナス 200 V のバイアス電圧を印加しつつ、プロセスガスとしてアルゴンを供給した。容器内の圧力を 0.02 気圧に保ちつつ、低圧水
25 銀ランプを用いて基板表面に紫外線を照射した結果、アルゴンイオンの衝突に伴い、基板表面の平坦化が図れた。

この他に、上記の例 2 における酸素に変えて窒素を使用することで、基板表面に窒化膜を生成することも可能である。

産業上の利用可能性

- 5 本発明においては、エネルギーが 3 ～ 10 eV の紫外線を照射可能な光出力窓を有する容器内に收容された光源を用いている。このようなエネルギーレベルの紫外線は、例えば低圧水銀ランプで得ることが可能である。このランプは半導体のレジスト除去用などで通常に使用されている汎用品であってその入手が容易であると共に、安価である。さらにこの
- 10 のランプは線状もしくは面状の光源であることから、大面積の基板を照射するのに適している。かかる紫外線ランプを大型化したり、あるいは配置方法を工夫したりすることによって、大面積の基板や凹凸を持つ基板に対しても本発明の適用が可能である。

- これまでのプラズマプロセスでは、プラズマが発生するガス圧力には
- 15 上限と下限があった。そのために、ナノスケールでのプロセス制御を行う場合には、原料ガスをアルゴンなどの不活性ガスで希釈して行ってきた。これに対して、本発明の方法では、原料ガスの圧力に制限が無いため、仮に希釈を行う必要があった場合でも、任意の割合で行うことが可能である。また、従来方法におけるプラズマ生成はその密度分布が均一
- 20 でないため、基板面積よりもかなり広範囲にわたって発生しており、従って無駄が多いが、本発明の方法によれば、基板サイズに合わせて任意にラジカルを生成することが可能となる。

- 本発明では、反応容器内の圧力を 0.001 気圧～1 気圧、好適には 0.01 気圧～0.5 気圧と高く選定している。上記の低い紫外線のエネルギーと相俟って、基板表面のごく近傍にプロセスガスの成分と電子
- 25 との衝突に伴うイオンやラジカルを生成させ、高い効率をもってこれら

を基板の表面に到達させて、基板表面の処理を行うことができる。

- さらに紫外線のエネルギーが小さく、処理容器の内壁や基板ホルダに紫外線があたって電子の放出が起ったとしても、その運動エネルギーが極めて低く電子衝撃解離反応を生じないから、上記内壁やホルダへの異
- 5 種物質の堆積や反応に伴う物質の生成は起らない。このことは、処理装置のメンテナンスを容易にするだけでなく、不要な堆積物から剥れ落ちたパーティクルによる薄膜の欠陥や汚染の発生を防止できるという効果もある。

請求の範囲

1. 導電性の基板を 0.001 気圧～1 気圧に保った処理容器内に置き、
基板に負のバイアス電圧を印加しつつ、光出力窓を有する容器内に収容
5 された光源から 3～10 eV の仕事エネルギーを持つ紫外線を照射す
ると共に、処理容器内にプロセスガスを供給することにより基板の表面
を処理することを特徴とする基板の処理方法。
2. プロセスガスが原料成分を含み、基板上に該成分に由来する被膜を
10 生成することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の基板の処理方法。
3. 原料成分が炭素および水素であり、基板上にダイヤモンド状の炭素
皮膜を生成することを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の基板の処
理方法。
- 15 4. プロセスガスが基板材料と反応する成分を含み、基板上に該成分と
基板との反応に伴う被膜を生成することを特徴とする請求の範囲第 1
項に記載の基板の処理方法。
- 20 5. 基板材料と反応する成分が酸素、窒素または炭素のいずれかであり、
酸化膜、窒化膜または炭化膜のいずれかを生成することを特徴とする請
求の範囲第 4 項に記載の基板の処理方法。
6. プロセスガスが非反応性の成分を含み、該成分の衝突により基板表
25 面を平坦化することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の基板の処
理方法。

16

7. 処理容器内に対向メッシュ電極を設け、該電極と基板との間に、基板を負にバイアスする電圧を印加することを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

5

8. 処理容器内の圧力を0.01気圧～0.5気圧に保つことを特徴とする請求の範囲第1項から第7項のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

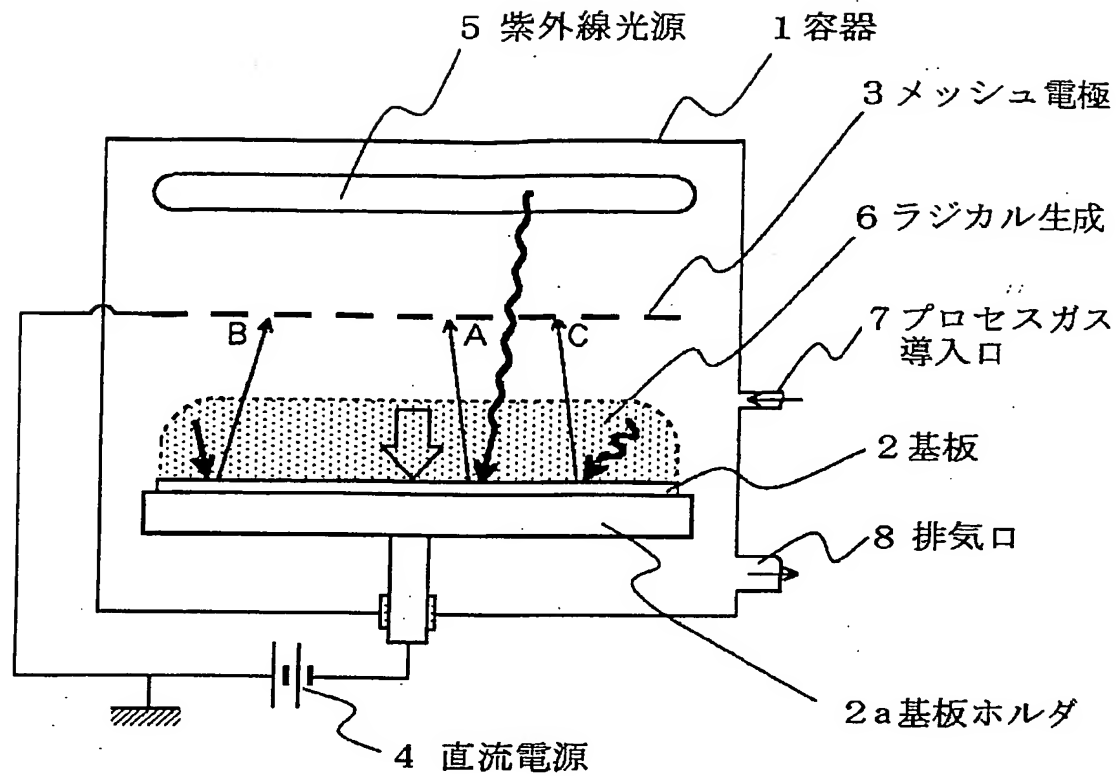
10 9. 4～9 eVのエネルギーを持つ紫外線を照射することを特徴とする請求の範囲第1項から第8項のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

10. 紫外線の光源として低圧水銀ランプなどの放電型ランプを使用することを特徴とする請求の範囲第1項から第9項のいずれか1項に記載の基板の処理方法。

15

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/316, H01L21/318, C23C16/27, 16/48,
G11B5/39, G11B5/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/316, H01L21/318, C23C16/00-16/56,
G11B5/39, G11B5/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-189631 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 August, 1986 (23.08.86), Example 1; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 8-10
X	JP 9-067674 A (Sony Corp.), 11 March, 1997 (11.03.97), Full text (Family: none)	1-3, 9
X	JP 2002-075876 A (Miyazaki Oki Denki Kabushiki Kaisha), 15 March, 2002 (15.03.02), Fig. 1; Par. Nos. [0010] to [0021] (Family: none)	1, 2, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 September, 2003 (25.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-115891 A (Ushio Inc.), 07 May, 1996 (07.05.96), Full text (Family: none)	6